

18. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    3 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 7 6 0 4 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 6 0 4 4 ]

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT

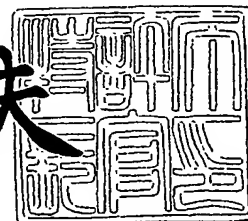
出 願 人      独立行政法人 科学技術振興機構  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    5 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P03-0129

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明の名称】 半導体結晶成長方法

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市田辺町 3 - 1 9

    【氏名】 須田 淳

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府八幡市西山足立 1 - 9

    【氏名】 松波 弘之

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府京都市左京区北白川東久保田町 6 2 - 2 1 1

    【氏名】 小野島 紀夫

【特許出願人】

    【識別番号】 396020800

    【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

    【識別番号】 100091096

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】

    【識別番号】 100102576

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 敏章

【選任した代理人】

【識別番号】 100108394

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 健一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体結晶成長方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiC表面にステッパテラス構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、

高真空下においてSi又はGaを照射した後、高温加熱を行う工程を少なくとも1サイクル以上行った後に、III族窒化物を成長する工程を有する結晶成長方法。

【請求項2】 前記III族窒化物を成長する工程を、前記高温加熱を行う工程における基板温度よりも低温で行うことを特徴とする請求項1に記載の結晶成長方法。

【請求項3】 平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、

高真空下においてIII族窒化物を成長する工程であって、III族元素を先行して供給した後に窒素を供給する工程とを有する結晶成長方法。

【請求項4】 平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、

高真空下においてIII族窒化物を成長する工程であって、前記SiC表面上における前記III族窒化物の結晶成長様式を制御する表面制御元素を先行して供給する工程と、

III族元素と窒素とを供給し、続いて、前記表面制御元素の供給を停止する工程とを有する結晶成長方法。

【請求項5】 前記表面制御元素は、Ga又はInであることを特徴とする請求項4に記載の結晶成長方法。

【請求項6】 SiC表面を、ステッパテラス構造に制御する工程と、

酸素分圧を減圧した雰囲気下において表面の酸化膜を除去し、III族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法。

【請求項7】 前記SiC表面は、(0001)Si又は(000-1)C面

に対して0から15°までのオフセット角を有していることを特徴とする請求項1から6までのいずれか1項に記載の結晶成長方法。

【請求項8】 SiC層と、

III族窒化物層と、

前記SiC層と前記III族窒化物層との間に残留するGa原子又はIn原子とを有する積層構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体結晶成長技術に関し、特に、SiC表面上へのIII族窒化物結晶の成長技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

六方晶SiCは極めて高い熱伝導率を有し、また、導電性基板及び絶縁性基板も入手が可能なこと、さらに、格子定数、熱膨張率がAlN、GaN系III族窒化物に比較的近く、また、III族窒化物と同様に極性を有する六方晶という結晶系であるという特徴を有している。

【0003】

SiC上へのIII族窒化物の高品質結晶成長技術は、SiC基板上GaN系デバイス構造形成のためのバッファ層への応用やIII族窒化物/SiCヘテロ接合デバイスへの応用から、その実現が期待されている。SiCとIII族窒化物のc軸方向の積層構造、いわゆるポリタイプの不一致のため、良質なIII族窒化物層をSiC上に成長することは難しかった。すなわち、代表的な六方晶SiCである4H-SiC、6H-SiCはc軸方向にそれぞれ4モノレイヤー、6モノレイヤーを周期とする構造を持ち、一方、III族窒化物であるAlNやGaNは、ウルツ鉱構造と呼ばれるc軸方向に2モノレイヤーを周期とする構造を持つ。

【0004】

この問題の解決には、SiC基板表面を全くステップの存在しない平坦面にするか、或いは、SiC基板表面のステップの高さをSiCとIII族窒化物の積層

周期の公倍数に制御すればよいことが提唱されている。例えば、SiC基板表面をHClガスエッチング処理することにより、上記の特徴を持つSiC表面を形成した後にAlN層を成長させる技術が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

#### 【非特許文献1】

Norio Onojima, Jun Suda, and Hiroyuki Matsunami, "Molecular-beam epitaxial growth of insulating AlN on surface-controlled 6H-SiC substrate by HCl gas etching", Applied Physics Letters, Vol. 80, No.1, (2002) p.76-78.

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

積層構造における不整合は、上記の方法を用いて解決されることが期待されるが、一方、SiC表面上のIII族窒化物の結晶成長においては、さらに、以下に述べる2つの問題がある。第1の問題は、SiC表面が化学的・熱的に安定であり、1200℃を超える高温環境などを用いない限りSiC表面状態を制御することが難しく、一般のIII族窒化物成長装置ではそのような高温環境を実現することが困難であることである。

#### 【0006】

第2の問題は、結晶成長の界面が、IV-IV族とIII-V族という異なる化学結合を有する物質間の界面であるため、この界面において、IV-III族やIV-V族など共有結合形成に対して電子が余るか、もしくは、不足するという状況が発生し、界面が不安定となり、結晶成長様式が3次元島状成長になりやすいという問題である。その結果、高品質なIII族窒化物の結晶成長は困難な状況にあった。

本発明は、SiC表面の制御および／または成長開始時のシーケンス制御することにより、SiC上への高品質なIII族窒化物の結晶成長技術を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の一観点によれば、SiC表面に原子レベルで平坦なステップ・テラス

構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、高真空下において Si 又は Ga を照射し高温加熱を行う工程を少なくとも 1 サイクル以上行った後に III 族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法が提供される。

#### 【0008】

上記結晶成長方法によれば、SiC 表面のステップを制御しつつ、平坦かつ清浄な表面にした後に、高真空下において Si 又は Ga を照射し高温加熱を行う工程を少なくとも 1 サイクル以上行った後に III 族窒化物を成長することで、SiC 表面に残留する酸素量を極めて少なくすることができ、良好な界面を有する SiC/III 族窒化物を形成することができる。

#### 【0009】

また、平坦かつ清浄な SiC 表面を形成する工程と、高真空下において III 族窒化物を成長する工程であって、III 族元素を先行して供給した後に窒素を供給する工程とを有する結晶成長方法が提供される。

#### 【0010】

上記方法によれば、SiC 清浄表面に III 族元素を先行して供給した後に窒素を供給することにより、SiC 表面の Si と窒素が反応し窒化物層や過剰な Si-N 結合が形成されるのを防止できる。また、SiC 表面に III 族元素を先行して供給することにより界面の不安定性を低減できることができ、2 次元レイヤー・バイ・レイヤー (layer-by-layer) 成長を再現性良く実現することができる。

#### 【0011】

本発明の他の観点によれば、平坦かつ清浄な SiC 表面を形成する工程と、高真空下において III 族窒化物を成長する工程であって、SiC 表面上における III 族窒化物の結晶成長様式を制御する表面制御層を形成する表面制御元素を供給する工程と、III 族元素と窒素とを供給し、続いて前記表面制御元素の供給を停止する工程とを有する結晶成長方法が提供される。前記表面制御元素は、Ga 又は In であるのが好ましい。

#### 【0012】

上記表面制御元素を供給した後に III 族元素と窒素とを供給することで、III 族

元素と窒素との供給順序にかかわらず、SiC表面にSiの窒化物層などが形成されるのを防ぐことができ、良好な界面を形成できるとともに、III族元素と窒素との供給順序に関する制御を不要にすることも可能となる。

#### 【0013】

本発明のさらに他の観点によれば、SiC表面を、原子レベルで平坦なステップテラス構造に制御する工程と、酸素分圧の減圧雰囲気下において表面の酸化膜を除去し、III族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法が提供される。

#### 【0014】

この方法を用いると、表面酸化膜を除去する工程の後に再び酸素が吸着することを防止できるため、III族窒化物の成長前に、Ga照射・高温加熱処理などの表面酸化膜除去処理などを行わない場合でも良質な単結晶を成長することができる。

#### 【0015】

本発明の別の観点によれば、SiC層と、III族窒化物層と、前記SiC層と前記III族窒化物層との間に残留するGa原子又はIn原子とを有する積層構造が提供される。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、図面を参照しつつ、本発明の実施の形態によるSiC上へのIII族結晶成長技術について説明を行う。尚、本明細書において、SiC表面という用語は、SiC基板の表面と、例えばSi基板やサファイア基板上などの異種材料上に堆積されたSiC層の表面とのいずれをも含むものとする。SiC基板という場合にも、その中にはSiCが表面に存在する基板という意味が含まれるものとする。

#### 【0017】

III族窒化物と称する場合には、B、Al、Ga、Inのうちの少なくとも1つ以上III族元素とNとを含むことを意味する。V族の元素としてN以外の元素を含んでいても良いし、またGaNやAlNなどの化合物のみではなく、 $Al_x$



$\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ などの混晶も含まれるものとする。

#### 【0018】

まず、本発明の第1の実施の形態による結晶成長技術について図面を参照して説明する。図1は、本実施の形態によるSiC上へのIII族窒化物の結晶成長ステップを模式的に示す工程図である。図2(A)及び図2(B)は、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)と成長温度との関係を示す成長のシーケンス図である。

#### 【0019】

以下に、図1及び図2を参照して結晶成長工程について詳細に説明する。まず、洗浄した4H-SiC(0001)Si基板1(ジャスト基板又は任意の結晶方向に $15^\circ$ 以下のオフセット角を有する基板とする。それ以上大きなオフセット角になるとステップの近接やファセットの形成が問題となり、他の結晶成長機構を考慮する必要が生じる。)を準備した後に(6H-SiCでも良い)、例えば石英製の加熱炉内において水素ガスで希釈されたHClガス雰囲気中で(例えば、キャリアガスである水素ガスの流量が1slmであり、HClガスの流量が3sccmである。)、例えば、 $1300^\circ\text{C}$ で10分間の熱処理を行う。この条件下におけるSiCのエッチング速度は約 $0.3\mu\text{m/h}$ である。かかるガスエッチング処理により、上述のように、SiC基板表面は原子レベルで平坦なテラスとステップからなるステッパ-テラス構造となる。テラスの幅は、基板の面方位(オフ角)による。例えば、(0001)Si面に対して $0.2^\circ$ 程度のオフセット角を持つ場合、テラス幅は $\mu\text{m}$ オーダーとなる。ステップの高さは、SiC基板表面の傾斜角、傾斜方向の結晶方位、ガスエッチングの条件を整えることで、4モノレイヤーになる。このガスエッチングに代えて、又は、ガスエッチングに次いで、SiCのホモエピタキシャル成長を行っても良い(図1(A)の符号2に示す層)。ホモエピタキシャル成長においても成長条件を調節することにより上述のステップ高さを持つ表面を形成することができる。また、ホモエピタキシャル成長を行うことは基板よりも高品質なSiC層を形成することができるため、より高品質なIII族窒化物層の形成や、III族窒化物/SiC界面を使用す

るデバイス作製には有用である。

### 【0020】

ガスエッチングの後に、SiC基板を大気中に取り出す。取り出した基板を原子間力顕微鏡により評価したところ、基板表面はステッパ-テラス構造を有しており、テラス上は原子レベルで平坦であることがわかった。ステップの高さは4モノレイヤーになっている。III族窒化物を成長する前にSiC基板表面を上記構成にすることで、高品質な構造を成長できる1つの条件が満たされていることがわかる。

### 【0021】

次に、図1(B)に示すように、大気中に取り出したSiC基板1の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行った。フッ酸処理により、SiC基板1の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜を除去することができる。基板表面にはSiC清浄表面3が形成されている。この処理を行った基板に対しても、原子間力顕微鏡により評価したところ、SiC基板1の表面にはステッパ-テラス構造が観察された。すなわち、上記化学処理によっても表面のステッパ-テラス構造は変化せず維持されることが確認された。また、X線光電子分光法(XPS)により表面分析を行ったところ、表面の酸素量が王水、塩酸、フッ酸の処理により大幅に低減していることが分かった。しかし、微量ではあるが、有意な量の酸素がなお残っていることも確認された。

### 【0022】

図1(C)及び図2(A)に示すように、上記SiC基板1を高真空装置、例えばMBE(Molecular beam epitaxy)装置内に取り付け、超高真空状態(例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa)に保持した。超高真空状態において、例えば800℃以下の温度(図では600℃)において、Ga原子ビーム5を時間t1から照射を開始し、その後、時間t2から時間t3までの間に800℃以上の温度(図では1000℃)へ昇温し、次いで、時間t3から時間t4までの一定期間中高温に保持する。

### 【0023】

加熱・保持を行うプロセスは、少なくとも1回以上(図では2回)、好ましく

は3回以上繰り返した。加熱中はGa照射を中断するのが好ましい(実線)。但し、Ga照射を時間  $t_3$  から時間  $t_4$  までの間の継続し時間  $t_4$  において照射を中断しても(破線)同様の結果が得られる。尚、この場合には、 $\Delta t_1$ 、 $\Delta t_2$  のGa中断から降温までのインターバルを設けることにより、表面からのGa脱離のための時間を設けても良い。或いは、Gaを  $t_8$  又は  $t_8 - \Delta t_2$  まで、継続して供給することも可能である。次いで、時間  $t_4$  から時間  $t_5$  までの間において  $1000^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  まで降温させ、時間  $t_5$  において再びGaを照射し、時間  $t_6$  まで温度を維持する。次いで、時間  $t_6$  においてGaの照射を中断し時間  $t_7$  までの間に  $1000^\circ\text{C}$  まで昇温する。同様にGaの照射を、時間  $t_6$  で中断せずに、 $1000^\circ\text{C}$  に保持する終期である時間  $t_8$  において中断しても良い。その後、時間  $t_8$  から時間  $t_9$  までにおいて温度を例えば  $900^\circ\text{C}$  まで降温し、時間  $t_{10}$  において、AlとNを同時に供給する。この時点でAlNの成長が開始する。

#### 【0024】

尚、Ga原子ビーム5の代わりに、又は、Ga原子に加えてSi原子ビームを照射しても良い。XPSによる表面分析の結果、Ga照射・加熱処理後の表面の酸素量は測定装置の測定限界以下になった。Ga照射とそれに続く熱処理により、フッ酸処理によっても完全には除去し切れていない、もしくはフッ酸処理後大気中を介してMBE装置に取り付ける間に吸着した表面の酸素をほぼ完全に除去することができた。

#### 【0025】

AlNの成長工程についてより詳細に説明すると、図1(D)に示すように、AlN膜の成長温度(例えば、 $T_s = 400^\circ\text{C}$  から  $1100^\circ\text{C}$  までの間、図では  $900^\circ\text{C}$ )に設定し、超高真空状態(例えば、 $10^{-6}$  ~  $10^{-8}$  Pa)においてAl原子8aとN原子8bとをSiC基板表面に供給する。なお、成長中の真空度は、N原子供給量と成長装置の真空排気能力との平衡により決まる。一般的な成長条件では、 $10^{-2}$  ~  $10^{-4}$  Pa程度となる。N原子8bは、例えば高周波プラズマ励起活性窒素を用いたrf-MBE法により基板表面に供給した。この時点から、図1(D)に示すようにAlN層7がSiC基板1表面上に成長できる。

## 【0026】

図3に、AlN層7の成長が開始されたタイミングt10の時点から後にその場観察した電子線回折(RHEED)の測定結果を示す。図3には、図1(C)のGa原子ビームの照射を省略してAlNを成長した試料と、さらに、図1(B)のフッ酸処理も省略した試料のRHEED強度のAlN成長膜厚による変化も併せて示している。

## 【0027】

図3に示すように、AlN層7の成長が開始されたタイミングt3後にその場観察した電子線回折強度において、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行わなかった試料と、Ga原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料においては、RHEEDの振動が観測されなかった。すなわち、AlN層7の3次元島状成長が支配的になるのに対して、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行った試料に関しては、RHEEDの振動が観測され、SiC表面上においてAlN層がレイヤー・バイ・レイヤー(島状の3次元成長ではなく層状の2次元成長)の様式で成長していることが確認された。

## 【0028】

尚、RHEED振動の持続は成長条件により大きく異なり、より低温の成長では数10周期を超える振動の持続が確認できる。原子間力顕微鏡によるAlN成長表面のステップ構造の観察より、高温での振動の減衰は、成長モードがレイヤー・バイ・レイヤー成長からステップフロー成長に移行したことによるものであることが分かった。尚、ステップフロー成長も2次元成長であり、結晶の高品質化という意味ではレイヤー・バイ・レイヤー成長と同様に結晶成長においては好ましいことである。図3(B)は、III族窒化物の結晶成長温度を、600~700℃程度まで下げた場合のRHEED振動の様子を示す図である。RHEED振動の周期が20周期以上にわたり明瞭に現れており、結晶成長温度を低温化にすることによって、レイヤー・バイ・レイヤー成長を長時間にわたり持続可能なことがわかる。しかし、例えば、400℃以下の低温では、原子のマイグレーションや過剰原料の再脱離が不十分となり、結晶性が大幅に悪化する。すなわち、高品質AlNを得るためには少なくとも400℃以上の温度が必要である。

## 【0029】

図4に、上記3種類の試料に関する非対象面(01-14)のX線ロックングカーブ測定の結果を示す。尚、ここで、-1は1の上にバーの記号を付したものと等価である。縦軸はX線ロックングカーブの半値幅であり、横軸はAlN層の膜厚である。ロックングカーブの半値幅が大きいほど、結晶面に揺らぎがある、すなわち、結晶の品質が低いことを意味する。図4に示すように、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行わなかった試料では1000から3000秒の半値幅であり、Ga原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料は800から2000秒の半値幅である。これに比べて、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行った試料においてはX線ロックングカーブの半値幅が300から500秒と大幅に低減する。これより後者は結晶面の揺らぎが非常に小さく、結晶性が極めて良好であることがわかる。これは、AlN層が個々の3次元島として成長したのではなく、レイヤー・バイ・レイヤー成長の実現により、AlNの2次元核が成長の初期段階で横方向に融合して層状に成長した効果であると考えられる。

## 【0030】

以上、本発明の第1の実施の形態による結晶成長方法によれば、SiC表面とその上の堆積物であるAlN層との分子層数の公倍数を有する表面を準備した後に、AlN層の成長を行うことによりSiC表面状にAlNをレイヤー・バイ・レイヤー成長もしくはステップフロー成長(2次元成長)させることができ、従来の島状成長(3次元成長)させた場合に比べて欠陥が導入されにくく、高品質の結晶成長ができる。尚、AlNの結晶成長では、Alビームを照射しつつ、Nを断続的に供給する等の間欠供給又は断続供給を行っても良い。

## 【0031】

ところで、AlN成長前のSiC表面には多数のステップが存在している。すべてのステップの高さを、SiCとAlNの分子総数の最小公倍数にするのがもっとも望ましいが、一部そのような高さのステップを持たないステップが存在しても、おおむね半分以上のステップがそのような高さを持っていれば、AlN結晶の高品質化にかなりの効果を期待できることが分かっている。むしろ、化学処理、Ga原子ビーム照射・加熱処理を適切に行うことやAlNの成長温度やAl

、Nの供給比を適切に設定することが、AlN結晶の高品質化に極めて重要である。

#### 【0032】

次に、本発明の第1の実施の形態の変形例による結晶成長方法について図2（B）を参照しつつ説明する。図2（A）と異なり、図2（B）に示す成長方法では、まず、時間 $t_1$ において、基板温度を800℃に保持したままGaの照射を開始する。800℃においてGaを照射すると、SiC表面へのGaの供給速度とSiC表面からのGaの離脱する速度とがほぼ一致し、一種の平衡状態になる。この状態において、GaがSiC表面に残っているSi酸化膜と反応し、比較的蒸気圧の高いGa酸化物として基板表面から蒸発しSiC表面のSi酸化膜を除去することができる。

#### 【0033】

時間 $t_2$ において又はその前にGaの照射を中断し、時間 $t_2$ から時間 $t_3$ までの間において1000℃まで昇温し、時間 $t_4$ まで1000℃で温度を保持する。時間 $t_4$ から時間 $t_5$ までにおいて成長温度である900℃に降温し、あるタイミング $t_0$ でAlとNとを同時に供給することによりAlNを成長する。上記の方法によりAlNの成長前にSiC表面のシリコン酸化膜を除去することができる。

尚、図2（B）において $t_4$ から $\Delta t_3$ 前までの期間までGaを供給し、その後の $\Delta t_3$ 期間にGaを除去するようにしても良い。

#### 【0034】

次に、本発明の第2の実施の形態による結晶成長方法について図面を参照しつつ説明する。図5は、本実施の形態による結晶成長方法の工程を示す図であり、図6は、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング（MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する）に関するシーケンス図である。

#### 【0035】

以下に、図5及び図6を参照して本実施の形態による結晶成長工程について詳細に説明する。図5（A）に示すように、まず、洗浄した4H-SiC（000

1) Si基板11を準備した後に、この基板11の表面に、上記第1の実施の形態と同様に清浄面15を形成する。次いで、図5(B)と図6とに示すように、時間 $t_{11}$ においてA1の照射を先行して行う。A1がSiC基板11の表面をほぼ被覆した時点 $t_{12}$ （例えば $t_{12} - t_{11} = 10\text{ s}$ ）において、図5(C)に示すように、高周波プラズマ励起活性窒素21を供給する。この時点 $t_{12}$ からA1N層23の成長が開始する。 $t_{23}$ においてA1とNの供給を停止すると、A1N層23の成長が停止する。これにより、N原子（高周波プラズマ励起活性窒素）21がSiC表面15と直接反応する可能性が少なくなり、SiC表面15上に不要なSiN層、もしくは、過剰なSi-N結合が形成されるのを防止することができ、SiC表面15とA1N層23との界面状態を良好に保つことができる。尚、SiC表面15上に供給されるA1原子17は、必ずしも1モノレイヤー必要ではなく、それよりも少ない量、例えば1/3モノレイヤーのA1原子17がほぼ均一にSiC表面15上を被覆した後に高周波プラズマ励起活性窒素20を供給すれば良い。（六方晶のc面においては、1/3又は1モノレイヤーが規則的な吸着に相当する。）

#### 【0036】

次に、本発明の第3の実施の形態による結晶成長方法について図面を参照しつつ説明する。図7は、本実施の形態による結晶成長方法の工程を示す図であり、図8は、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング（MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する）に関するシーケンス図である。

#### 【0037】

以下に、図7及び図8を参照して本実施の形態による結晶成長工程について詳細に説明する。図7(A)に示すように、まず、洗浄した4H-SiC(0001) Si基板21を準備した後に、この基板21の表面に、上記第1、第2の実施の形態と同様の方法により清浄面25を形成する。次いで、図7(B)と図8とに示すように、所定のタイミング（時間 $t_{20}$ ）において、Gaの照射を先行して行う。A1Nの成長温度付近において、Gaの蒸気圧はA1の蒸気圧よりも蒸気圧が高く、Ga原子はSiC基板21の表面25に吸着する成分と表面から蒸

発する成分とがほぼ等しくなり、一種の平衡状態になる。その結果、表面には平衡状態のGaが吸着した状態25aが形成される。

#### 【0038】

A1Nの成長は図7(C)と図8に示すように、所定のタイミング(時間 $t_{22}$ )にA1とNを同時に供給することで開始される。Gaの照射はA1Nの成長開始時のA1Nの結晶成長様式を制御するために行っているため、A1Nの結晶成長開始後は、 $t_{24}$ の時間にGaの供給を停止する。

#### 【0039】

なお、 $t_{24}-t_{22}$ の期間はA1とGaが供給されているので、図7(C)に示すようにA1N層35とSiC基板21との界面に $Al_xGa_{1-x}N$ 層25bが形成されることになる。SiCとA1Nの間にAlGAN層が存在することが好ましくない目的、例えば、A1N/SiC MIS構造の作製などであれば、 $t_{24}-t_{22}$ をAlGAN層の1モノレイヤーの成長時間に比べて十分短くする必要がある。例えば、A1とNの供給開始と同時にGa照射を停止すれば( $t_{22}=t_{24}$ )、界面にGaが僅かに存在するだけであり、AlGAN層の形成はほとんど無視できる。一方、SiCとA1Nの界面構造に特に制約が無い場合、例えば、GaNレーザ構造のためのバッファ層などであれば、A1の供給タイミングに自由度を持たせることができる。具体的には $t_{22}$ のN供給に先駆けて $t_{21}$ でA1を供給する方法、または、 $t_{22}$ のN供給から遅らせて $t_{23}$ でA1を供給する方法などである。 $t_{21}$ で供給する場合には、先行照射時間 $t_{22}-t_{21}$ が長すぎると過剰なA1がSiC表面上で凝集し、結晶性を悪化させることになる。一方、 $t_{23}$ で供給する場合には、 $t_{23}-t_{21}$ の間はGaとNが供給されているためGaN層が成長し、SiC/GaN/A1N構造が形成されることになる。所望のA1N層厚さを成長した後に、A1とNの供給を停止することでA1N層の成長を停止する。

#### 【0040】

再蒸発し凝集を起こさないGa原子27を先行照射することで、A1原子31を先行照射しなくても、SiN膜もしくは過剰なSi-N結合の形成を防止し、A1Nの結晶成長様式を容易にレイヤー・バイ・レイヤー成長にすることができ



る。第2の実施の形態による方法では、Alの先行照射のタイミング調整が必要である。すなわち、過剰なAl照射はAlの凝集による結晶性悪化を招き、一方、Al照射が不足するとSiN膜などの形成を招く。Alに比べて蒸発しやすいGa原子27を使用し、Ga原子の吸着・脱離の平衡状態を利用することで、タイミング調整が特に不要になるという利点がある。

#### 【0041】

尚、Gaの代わりにGa同様再蒸発しやすいInを用いても良い。この場合も、高周波プラズマ励起活性窒素33がSiC表面25と直接反応する可能性が少なくなり、SiC表面25上にSiN層などが形成されるのを防止することができ、SiC表面25とAlN層35との界面状態を良好に保つことができる。尚、Nの供給は断続的に行っても良い。尚、Gaの供給としてガスソースを用いる成長方法、たとえば、CBE (chemical beam epitaxy) やMOVPE (Metal organic vapor phase epitaxy) の場合には、トリメチルガリウムやトリエチルガリウムなどのGaを含む有機金属を供給することにより、実質的にGaを供給することになる。Nについても同様で、アンモニアやヒドラジンなどの窒素を含むガスを供給することにより、実質的にNを供給することになる。

#### 【0042】

次に、本発明の第4の実施の形態による結晶成長方法について、図9を参照して説明する。本実施の形態による結晶成長方法では、第1の実施の形態による結晶成長方法と同様にHClガスエッチングを行った(図9(A)参照)、その後の処理を、通常よりも酸素の分圧が小さい雰囲気中で行う点に特徴がある。例えば、MBEの試料導入部と連結したグローブボックス中を、アルゴンや窒素などの高純度不活性ガスにより置換することで酸素分圧を、例えば、0.1Pa程度にすることができる。図9(B)に示すようにフッ酸を含む水溶液によりSiC基板41の表面43を清浄し、酸素にふれることなくMBE試料導入部に入れ高真空に排気し、図9(C)に示すように、他の実施の形態による結晶成長方法と同様にMBE装置内の高真空下( $P = 10^{-6} \sim 10^{-8}$  Pa)において、AlN膜51を成長する。なお、この場合、フッ酸を含む水溶液中に溶解している酸素を除去することも重要である。これは、水溶液を酸素分圧がない環境下、上記の場

合にはグローブボックスに数時間以上置くことにより達成される。この方法を用いると、図1(C)のSi原子又はGa原子の照射処理とその後の高温処理とのサイクル数を少なくとも減少させることができ、或いは省略することも可能である。従って、工程が簡単になるという利点がある。

#### 【0043】

図10は、本発明の第1又は第3の実施の形態による結晶成長方法により成長された構造例を示す図である。図10(A)に示す構造においては、SiC基板1とAlN層53との間に例えばppmオーダーのGa原子が残留しているのみである。図10(B)に示す構造においては、SiC基板51とAlN層53との間に薄い $Al_xGa_{1-x}N$ 層55 ( $x=0\sim1$ ) が形成されている。これは、図8のようにしてGaを供給した後、AlN層を成長させたことにより形成された層である。Gaの代わりにInを用いると、図10(C)に示すように、SiC基板51とAlN層53との間にIn原子58が残留する。或いは、図10(D)に示すように、パーセントオーダーのInが入ると、SiC基板51とAlN層53との間に薄い $Al_xIn_{1-x}N$ 層59 ( $x=0\sim1$ ) が形成される。これらは、図8のようにしてGa又はInを供給した後、AlN層を成長させたことにより形成された層である。上記構造のいずれかであれば、本実施の形態による結晶成長方法を用いたものと推定される。

#### 【0044】

上記の第1から第4の結晶成長プロセスの実施例においてはIII族窒化物としてAlN層の成長について述べたが、GaN層や $Al_xGa_{1-x}N$ 層などの成長に関しても同様の方法により形成することができる。この場合には、実施例におけるAlの供給を、GaN成長の場合には、Gaの供給に、 $Al_xGa_{1-x}N$ 成長の場合には、AlとGaとの同時供給に置き換えれば良い。

#### 【0045】

図11に、本発明の第1から第3までのいずれかの実施の形態による結晶成長方法を用いたデバイス構造例を示す。図11(A)は、SiCとAlNとの間のバンド不連続を利用し、界面の2次元電子ガス層をチャネルとして用いたMISFETの断面構造例を示す図である。図11(B)は、SiCとAlNとの接合

構造におけるエネルギーバンド構造を示す図である。

#### 【0046】

図11(A)に示すように、ヘテロ接合型のMISFET60は、SiC表面を有する基板61と、基板61に本実施の形態による結晶成長技術を用いて成長した高品質AlN層66と、AlN層66の上に形成されたゲート電極68と、ゲート電極68の両側のSiC内に形成され高濃度に不純物をドーピングしたソース層63及びドレイン層65と、ソース層63に対して形成されたソース電極67aと、ドレイン層65に対して形成されたドレイン電極67bと、を有している。

#### 【0047】

図11(B)に示すように、AlN層66（バンドギャップが約6.2 eV）とSiC（バンドギャップが約3.4 eV）表面との間には、大きなバンドオフセットが存在しており、AlN層66に対してゲート電極を形成すると、ゲート電極の電圧により、界面に誘起される2次元電子ガス濃度を制御でき、トランジスタ動作を実現できる。

#### 【0048】

本実施の形態による結晶成長技術を用いているため、上記AlN/SiC系MISFETでは、AlNの結晶性の向上に伴って、良好なゲート絶縁特性および高いチャネル電子移動度を有する高性能MISFETを実現することができる。

#### 【0049】

次に、本実施の形態による結晶成長技術を光デバイスに応用した例について図面を参照して説明する。図12は、レーザ構造への応用例を示す構造断面図である。図12に示すように、本実施の形態による結晶成長技術を用いた半導体レーザは、SiC表面を有する基板71と、その上に形成されたAlNバッファ層73と、AlGaIn（n型）クラッド層75と、GaIn/InGaInの多重量子井戸構造（MQW）77と、AlGaIn（p）クラッド層78とを有している。AlGaIn（p）クラッド層78上に第1電極E1が、AlGaIn（n型）クラッド層75上に第2電極E2が形成される。このレーザ構造においても、SiC基板71上に良好なAlN結晶を成長することができるため、その上部に作製され

るレーザ動作の結晶性が大幅に向上し、レーザのしきい値電流密度の低減、素子寿命の向上などへ寄与する。

#### 【0050】

尚、図12の構造で、SiC71をn型にし、AlN層73をトンネル電流が期待される程度、例えば10nm以下と極めて薄くすることにより、縦方向に電流が流せる構造とすることができ。その場合、第2電極をSiC71の裏面E2'に形成することも可能である。この場合、III族窒化物のメサ構造形成の工程を省略することができる。または、図12の構造で、SiC71をn型にし、AlN層73の代わりにn型AlGaIn層をバッファ層として用いることにより、縦方向に電流が流す構造とすることも可能である。

#### 【0051】

図13に本実施の形態による結晶成長方法により製造したヘテロ接合バイポーラトランジスタ(HBT)の構造例を示す。図13に示すように、このHBTは、n-SiC基板81と、その上に形成されたp-SiC層83と、その上に形成されたn<sup>+</sup>-GaIn層85との縦型積層構造を有する。n<sup>+</sup>-GaIn層85に対してエミッタ電極91が形成され、p-SiC層83に対してベース電極93が形成され、n-SiC基板81の裏面にコレクタ電極95が形成されたHBTを構成する。本実施の形態による結晶成長方法によれば、n<sup>+</sup>-GaIn(III族窒化物)とp-SiCとの間の界面が良好になるため、界面再結合を抑制し、HBTにおける重要な性能指標である電流増幅率 $\beta$ を大きくすることができるという利点がある。

#### 【0052】

以上に説明したように、本発明の実施の形態による結晶成長技術を用いると、SiC表面に結晶成長開始直後からIII族-Nの層がレイヤー・バイ・レイヤーもしくはステップフロー成長するため、島状成長する場合に生じる欠陥の導入を低減することができ、また、薄膜を高精度に成長することができるという利点がある。従って、SiCの広いバンドギャップを利用した電子デバイス、III族窒化物の高い発光デバイスなどに適用した場合に、特性を向上させることができる。

以上、本実施の形態に沿って説明したが、本発明はこれらの例に限定されるものではなく、種々の変形が可能であるのは言うまでもない。

### 【0053】

#### 【発明の効果】

本発明の結晶成長技術を用いると、SiC表面上にIII族窒化物がレイヤー・バイ・レイヤー成長もしくはステップフロー成長するため、欠陥の導入を低減することができ、また、薄膜を高精度に成長することができるため、SiCやIII族窒化物の広いバンドギャップを活用した電子デバイス、光デバイスなどの作製に適用した場合、デバイス特性を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本実施の形態によるSiC上へのIII族窒化物の結晶成長ステップを模式的に示す工程図である。

##### 【図2】

図2 (A) は本発明の第1の実施の形態によるSiC上へのIII族窒化物の結晶成長において、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)に関するシーケンス図であり、図2 (B) はその変形例による結晶成長方法を示すシーケンス図である。

##### 【図3】

図3 (A) は、AlN層の成長が開始されたタイミング時点から後にその場観察した電子線回折強度の測定結果であり、図3 (B) はAlN層の成長温度を下げた場合の測定結果を示す図である。

##### 【図4】

フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行わなかった試料と、Ga原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料と、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行った試料における非対象面(01-14)のX線ロックアップ測定の結果を示す図である

##### 【図5】

本発明の第2の実施の形態による結晶成長工程を示す図である。

【図6】

III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング（MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する）に関するシーケンス図である。

【図7】

本発明の第3の実施の形態による結晶成長工程を示す図である。

【図8】

III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング（MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する）に関するシーケンス図である。

【図9】

本発明の第4の実施の形態による結晶成長方法を示す図である。

【図10】

図10（A）から（D）までは、本発明の第1又は第3の実施の形態による結晶成長方法により成長された構造例を示す図である。

【図11】

図11（A）は、SiCとAlNとの間のバンド不連続と電子親和力の差とを利用し、2次元電子ガス層をチャネル層として用いたMISFETの断面構造例を示す図である。図11（B）は、SiCとAlNとの接合構造におけるエネルギーバンド構造を示す図である。

【図12】

本実施の形態による結晶成長技術を光デバイスに応用した例であり、レーザ構造への応用例を示す構造断面図である。

【図13】

本実施の形態による結晶成長技術をHBT（ヘテロ接合バイポーラトランジスタ）に応用した例であり、GaN/SiC系HBTの構造断面図である。

【符号の説明】

1…SiC基板、3…SiC清浄表面、7…AlN膜、61…SiC基板、63…ソース領域、65…ドレイン領域、66…AlNゲート絶縁膜、67a…ソース電極、67b…ドレイン電極、68…ゲート電極、71…SiC基板、73…

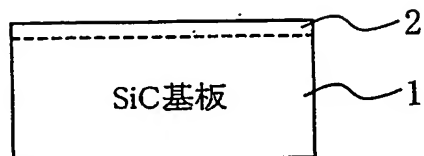
バッファ層、75、78…クラッド、77…MQW。

【書類名】

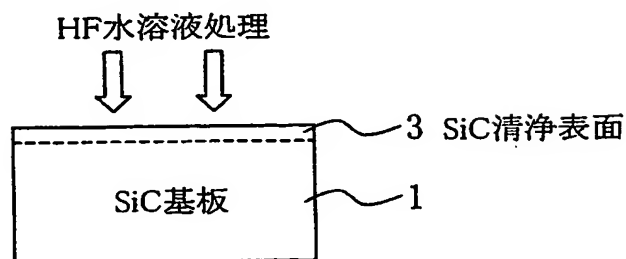
図面

【図1】

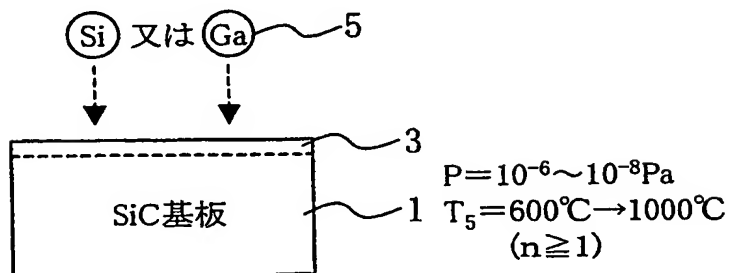
(A)



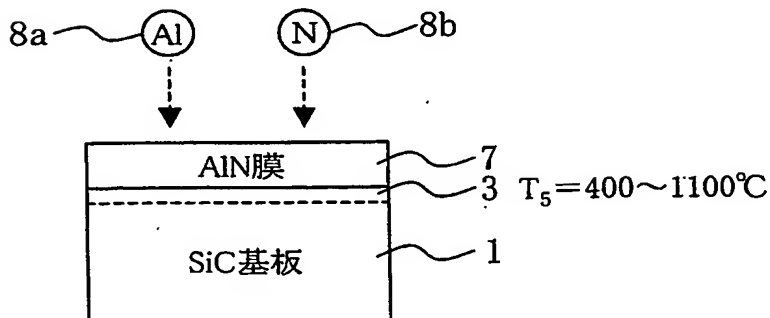
(B)



(C)

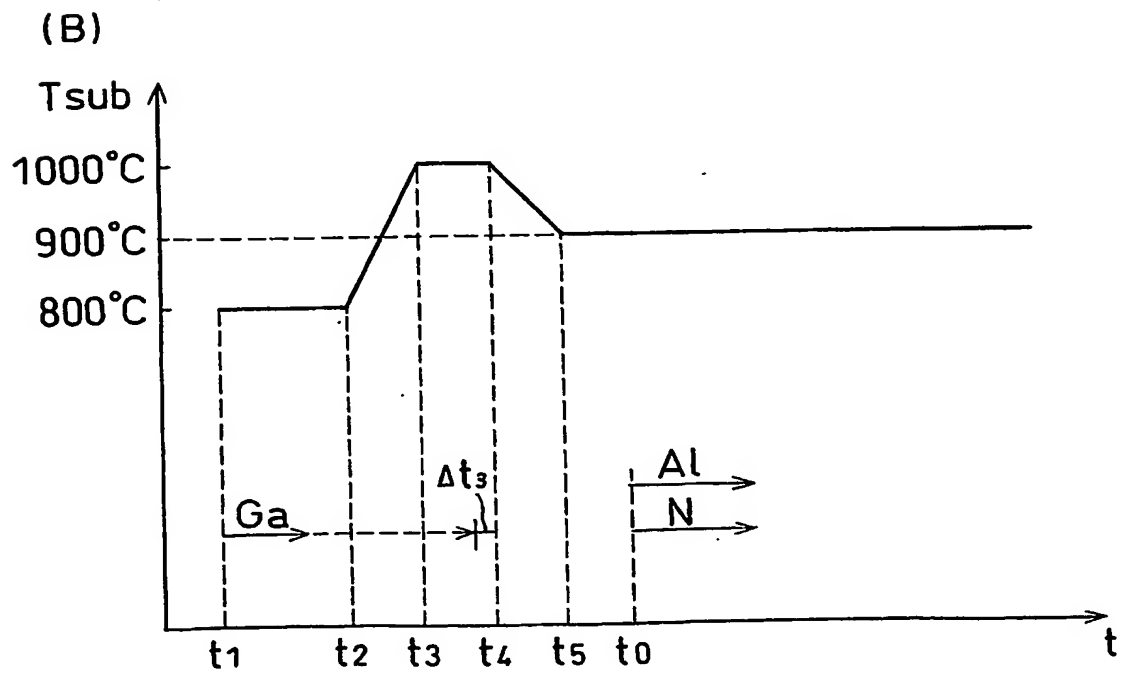
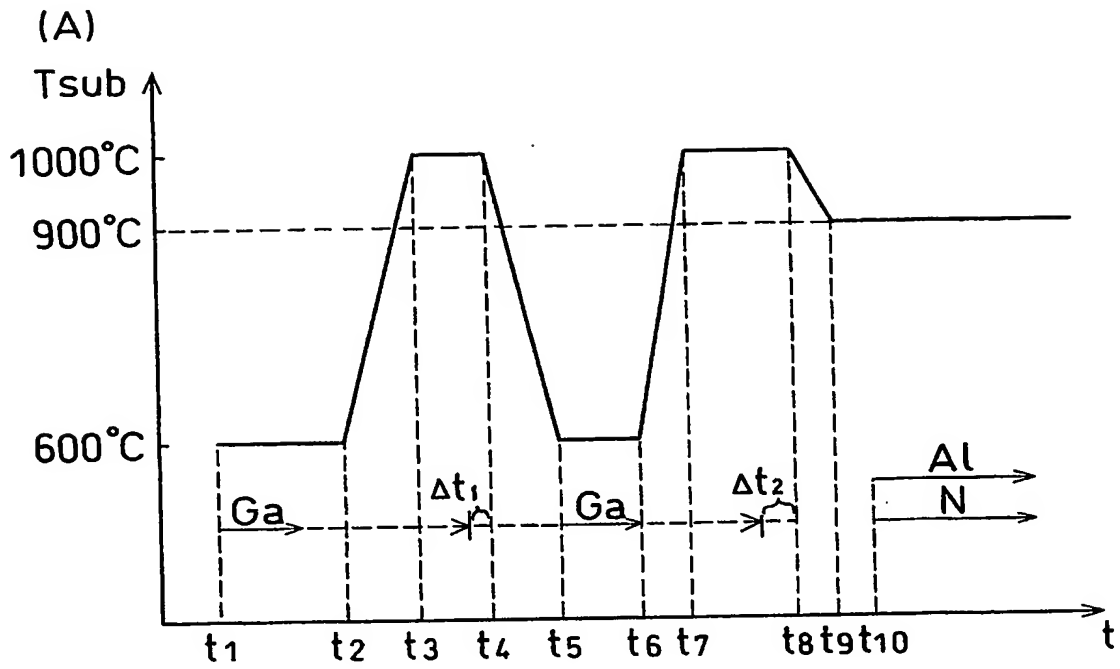


(D)

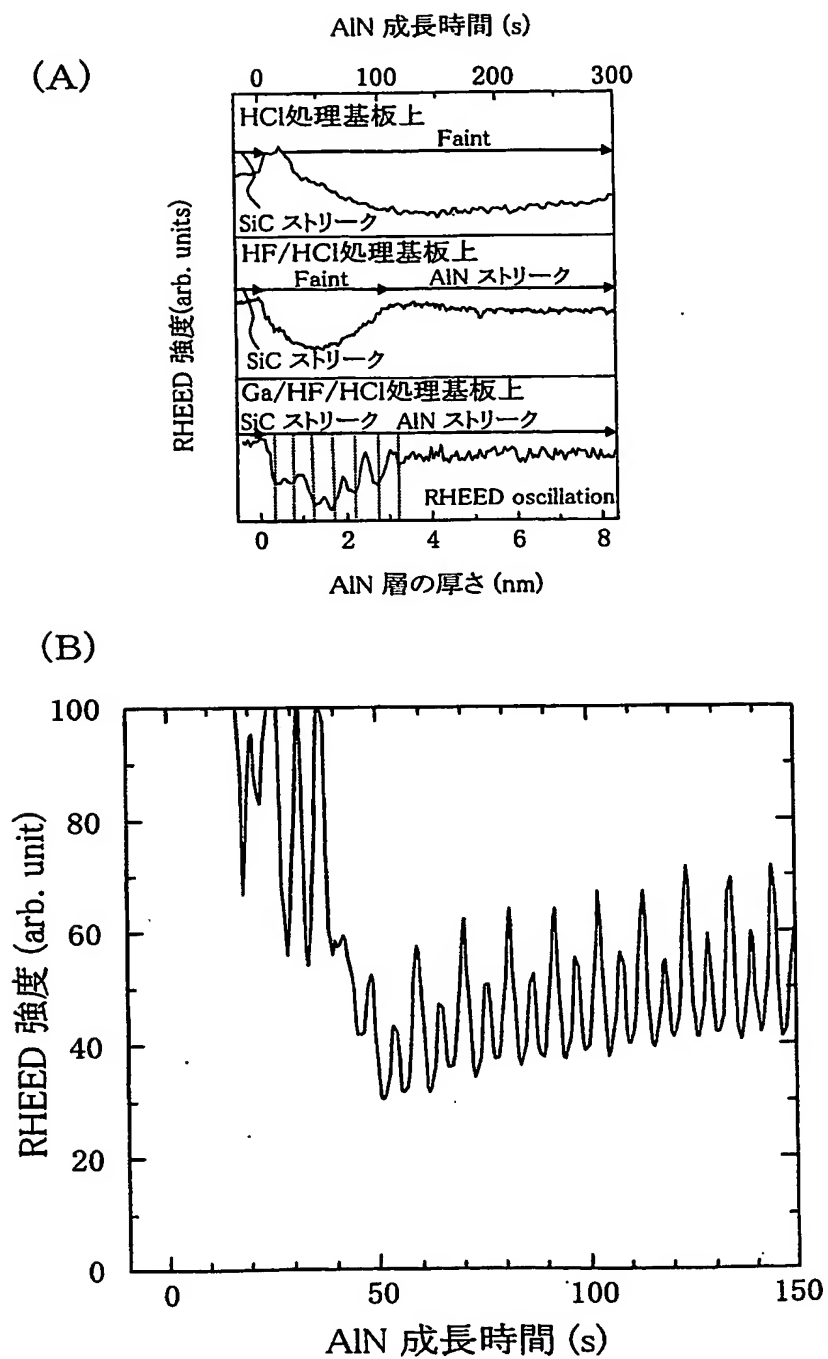




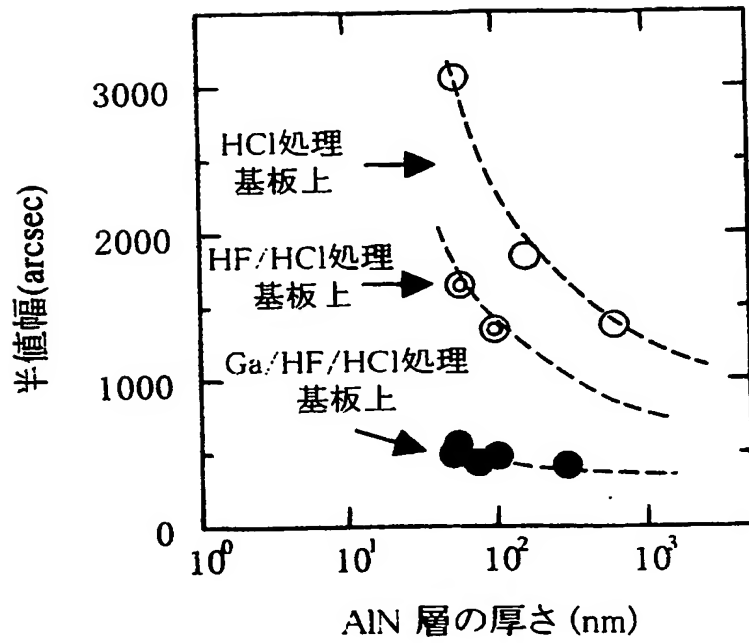
【図 2】



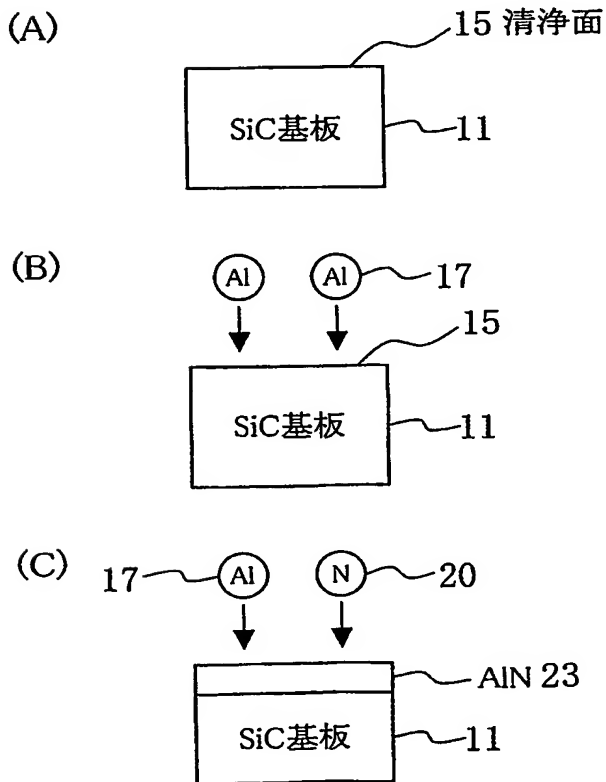
【図 3】



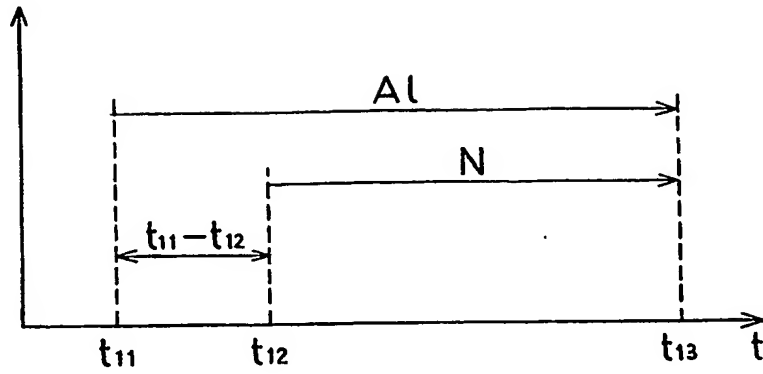
【図 4】



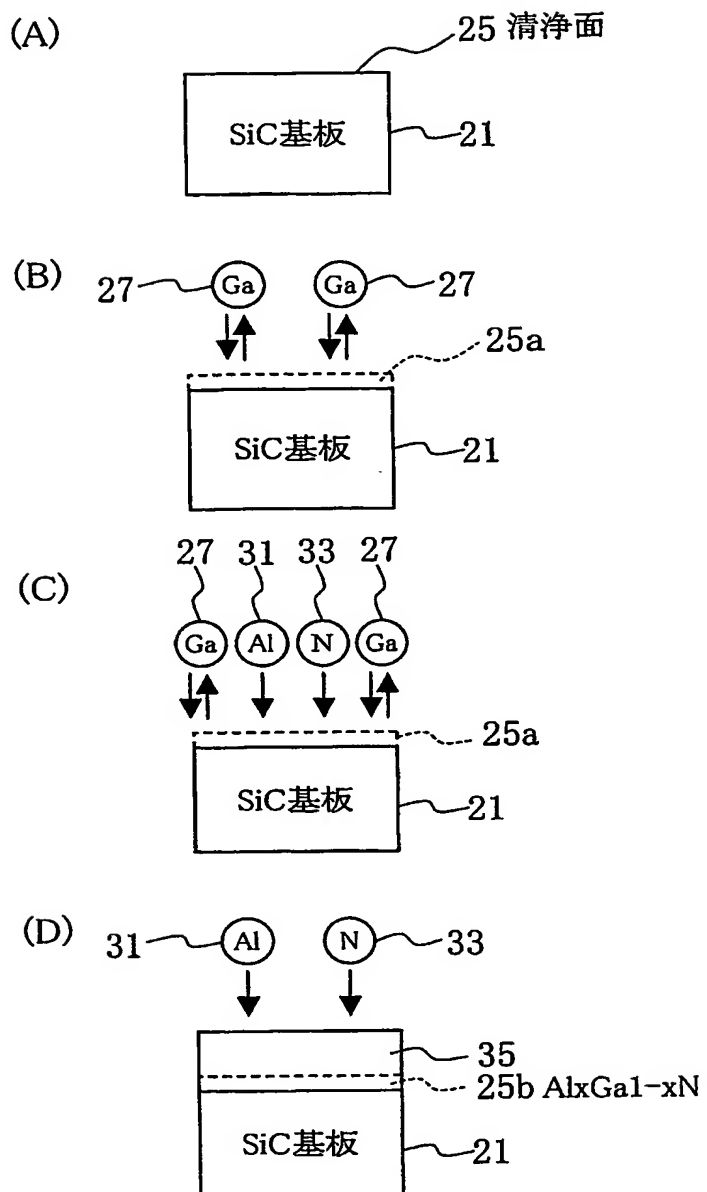
【図 5】



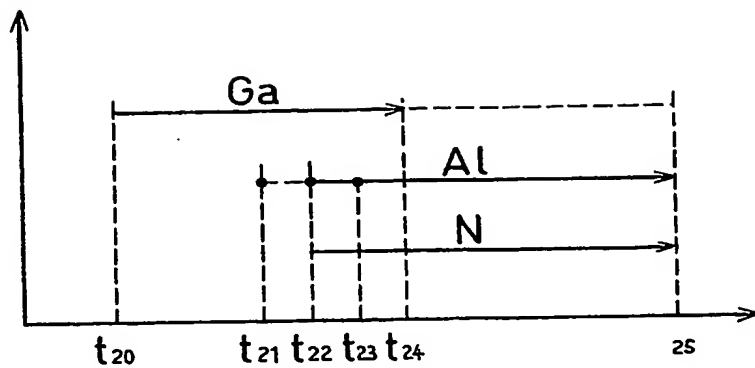
【図 6】



【図 7】

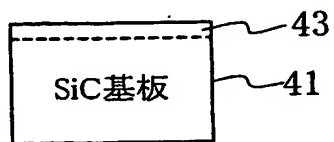


【図 8】

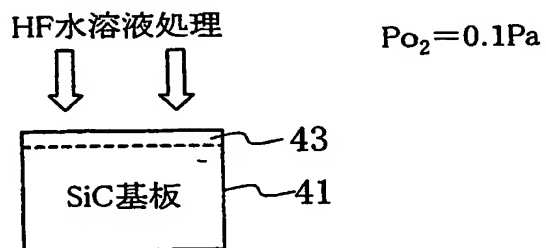


【図 9】

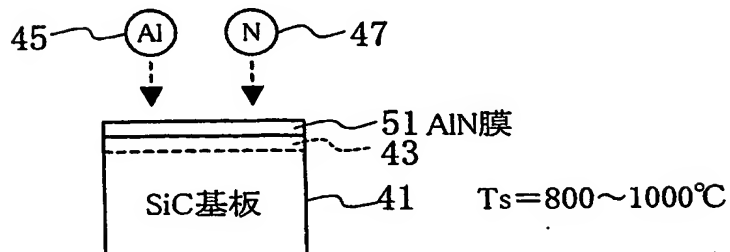
(A)



(B)

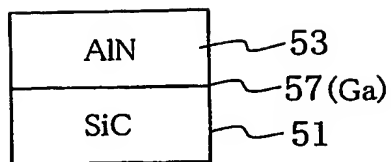


(C)

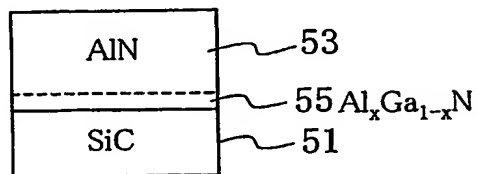


【図 10】

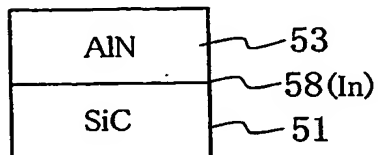
(A)



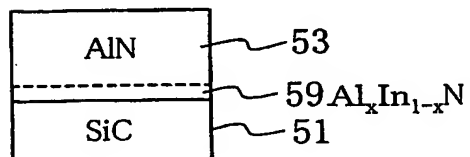
(B)



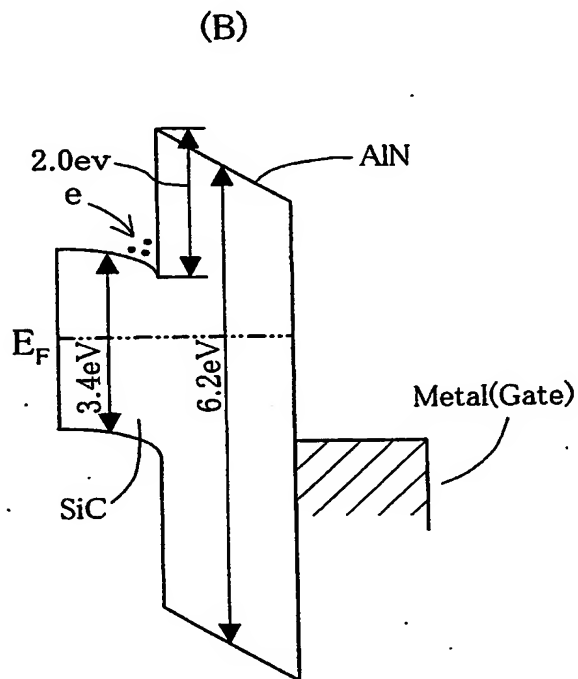
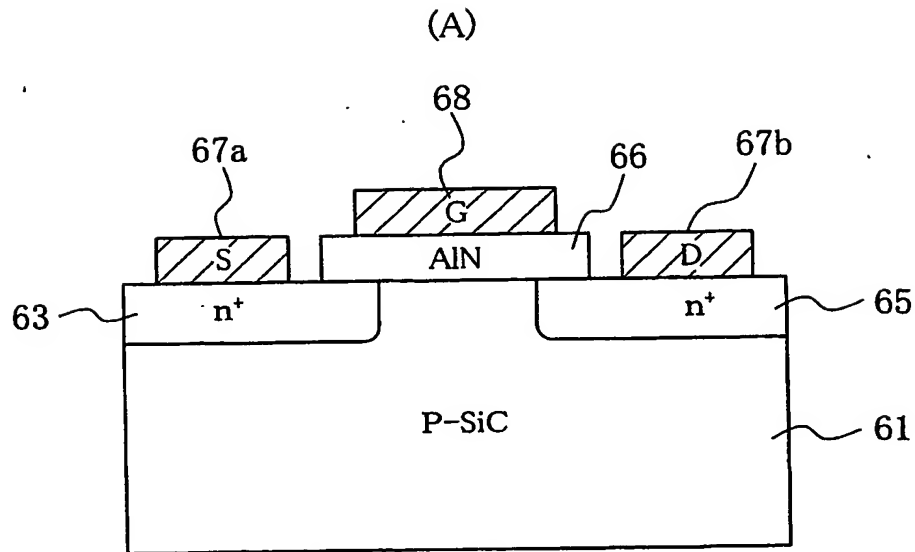
(C)



(D)

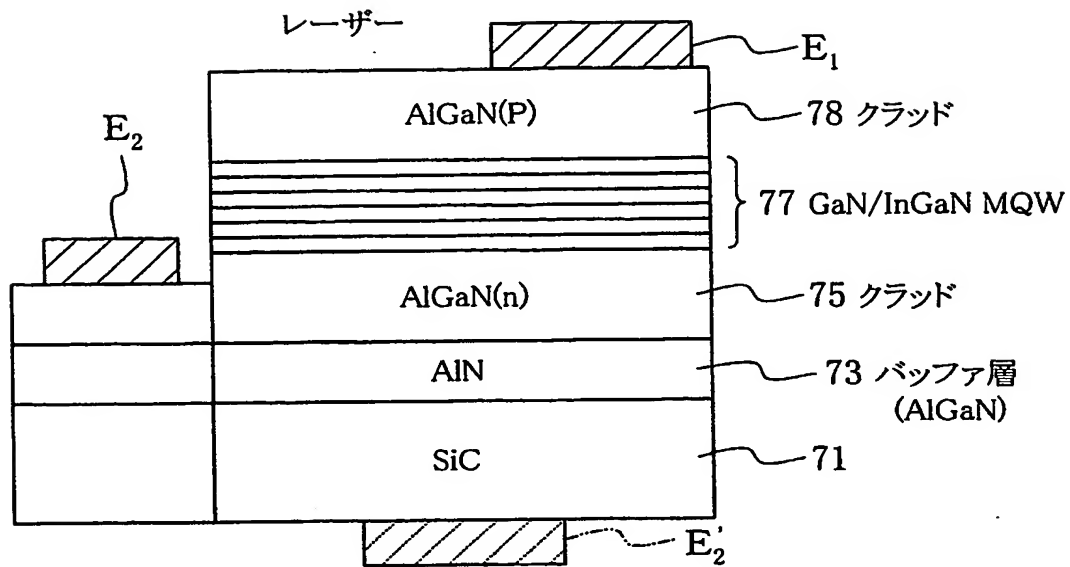


【図 11】

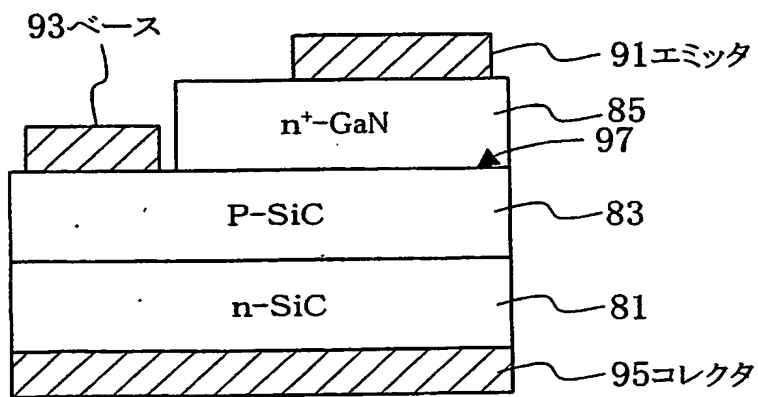




【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 SiCは極めて安定な物質であり、通常のIII族窒化物の結晶成長装置では、SiC表面状態を結晶成長に適した状態に制御することが困難である。

【解決手段】 HClガス雰囲気中で熱処理を行ってSiC基板1の表面をステップテラス構造にし、SiC基板1の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行ってSiC基板1の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜をエッチングして基板表面にはSiC清浄表面3を形成し、SiC基板1を高真空装置内に取り付け、超高真空状態（例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$  Pa）に保持した。超高真空状態において、例えば800℃以下でGa原子ビーム5を時間t1において照射し800℃以上で熱処理を行うプロセスを、少なくとも1回以上繰り返し、AlN膜の成長温度に設定し、超高真空状態でAl原子8aをSiC基板表面3に対して先行照射し、その後、N原子8bを供給する。

【選択図】 図1

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)  
【提出日】 平成15年10月31日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003- 76044  
【承継人】  
【識別番号】 503360115  
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目 1 番 8 号  
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構  
【代表者】 沖村 憲樹  
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】  
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1  
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。  
  
【物件名】 登記簿謄本 1  
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2 0 0 3 - 0 7 6 0 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 6 0 2 0 8 0 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 2 月 2 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
氏 名	科学技術振興事業団

特願 2 0 0 3 - 0 7 6 0 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 3 6 0 1 1 5 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

氏 名

独立行政法人 科学技術振興機構